



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08048768 A**(43) Date of publication of application: **20.02.96**

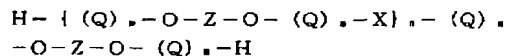
(51) Int. Cl

C08G 69/44
C08L 23/02
C08L 25/04
C08L 33/10
C08L 33/20
C08L 47/00
C08L 53/00
C08L 53/00
C08L 67/02
C08L 77/12
C08L101/00
C08L101/02

(21) Application number: **06252878**(22) Date of filing: **20.09.94**(30) Priority: **24.09.93 JP 05261919**(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**(72) Inventor: **UEDA YASUHIRO**
SENDA HIDEKAZU**(54) POLYETHERESTERAMIDE AND RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a resin compsn. excellent in heat resistance and permanent antistatic properties by compounding a specific polyetheresteramide derived from a polyamide having a specified mol.wt. and an arom. polyether with a thermoplastic resin.

CONSTITUTION: A resin compsn. is prepd. by compounding a polyetheresteramide (C) derived from a polyamide (A) having carboxyl groups at both molecular ends and a number-average mol.wt. of 500-5,000 and an arom. polyether (B) represented by the formula [wherein Z is a residue of a dihydric phenol (e.g. a bisphenol); Q is 2-4C oxyalkylene; X is an alkylene residue of a 1-18C alkylene dihalide; m is 1-30; and n is 1-25] with a thermoplastic resin (D) (e.g. a styrenic resin) in a wt. ratio of C to D of (5:95)-(40:60). Polymer A is obtd., e.g. by the ring-opening polymn. of a lactam (esp. ϵ -caprolactam), and polymer B, e.g. from bisphenol A, ethylene oxide, and methylene chloride.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48768

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/44	N S S			
C 0 8 L 23/02	L C Q			
25/04	L E E			
33/10	L J E			
33/20	L J P			

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-252878	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成6年(1994)9月20日	(72) 発明者	上田 安宏 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-261919	(72) 発明者	千田 英一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)9月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルアミドおよび樹脂組成物

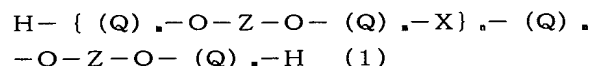
(57) 【要約】

【構成】 両末端にカルボキシル基を有するポリアミドと特定の芳香環含有ポリエーテルから誘導されるポリエーテルエステルアミド；ならびにこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリエーテルエステルアミドは、優れた耐熱性と永久帯電防止性を有する。また、このポリエーテルエステルアミドとスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物は、成形材料として、優れた耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量 500～5,000 のポリアミド (a 1) と下記一般式 (1) で示される数平均分子量 500～5,000 の芳香環含有ポリエーテル (a 2) から誘導されるポリエーテルエステルアミド。



(式中、Z はビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類およびピナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、Q は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基、X は炭素数 1～18 のアルキレンジハライドのアルキレン残基、m は 1～30 の整数、n は 1～25 の整数を表す。)

【請求項 2】 1. 2～3.0 (0.5 重量% m-クレゾール溶液、25℃) の相対粘度を有する請求項 1 記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項 3】 Q がオキシエチレン基である請求項 1 または 2 記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか記載のポリエーテルエステルアミド (A) と熱可塑性樹脂 (B) とからなる樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) が、スチレン類、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリロニトリルおよびブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を構成単位とする (共) 重合体である請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 (B) がポリオレフィン系樹脂である請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 (B) がポリエステル系樹脂である請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 (A) と (B) の重量比が (5～40) : (95～60) である請求項 4～7 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 さらに下記 (C1)～(C3) から選ばれる 1 種以上の相溶化剤 (C) を含有してなる請求項 4～8 のいずれか記載の樹脂組成物。

(C1) ; カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する変性ビニル系重合体

(C2) ; 変性低分子量ポリオレフィン

(C3) ; ポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性と永久帯電防止性に優れ、さらに各種熱可塑性樹脂との相溶性に優れたポリエーテルエステルアミドおよびこのポリエーテルエステルアミドを使用した樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエーテルエステルアミドは一部の熱可塑性樹脂用帯電防止剤として優れた帯電防止性を付与することが知られているが、(1) ポリエーテル成分にポリオキシアルキレングリコール (例えばポリエチレングリコール) を使用しているため耐熱性が低く、高温で成形ができないという問題や; (2) ポリエーテルエステルアミドと他の熱可塑性樹脂との相溶性が悪いため、層状剥離が起きたり、衝撃強度が劣ったりして、望ましい機械的性質を有する樹脂組成物を得ることができないという問題があった。(2) の問題を解決するため、ポリエーテルエステルアミドにカルボキシル基を有する変性ビニル系重合体を相溶化剤として使用する方法 (特公平 4-72855 号公報) や、ヒドロキシル基を有するビニル単量体を共重合成分とするゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂を相溶化剤として使用する方法 (特開平 2-70739 号公報) が知られている。しかし、これらの方法によって相溶性は改良されるものの、多量の相溶化剤の添加が必要であるため帯電防止性が低下するという欠点があった。また、ポリエーテル成分に特定分子量のポリオキシアルキレングリコール (例えばポリエチレングリコール) とビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物を使用したポリエーテルエステルアミドを用いることにより、透明でかつ永久帯電性に優れた樹脂組成物を得る方法 (特開平 1-14417 号公報) が提案されているが、上記 (1) の耐熱性の問題は依然解決されていない。

【0003】

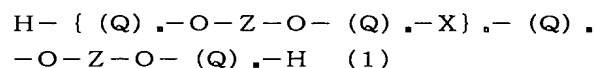
【発明が解決しようとする課題】 このため、耐熱性に優れ、かつポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体 (SAN 樹脂)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS 樹脂)、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体 (MBS 樹脂)、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフテレート (PET 樹脂)、ポリブチレンテレフテレート (PBT 樹脂)、熱可塑性ポリウレタン、ポリ塩化ビニル等の各種熱可塑性樹脂との相溶性の良いポリエーテルエステルアミドが求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定分子量のポリアミドと芳香環含有ポリエーテルから誘導される、高粘度のポリエーテルエステルアミドが、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ耐熱性および帯電防止性に優れること; またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、両末端にカルボキシル

基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(a1)と下記一般式(1)で示される数平均分子量500～5,000の芳香環含有ポリエーテル(a2)から誘導されるポリエーテルエステルアミド;ならびに該ポリエーテルエステルアミド(A)と熱可塑性樹脂(B)からなる樹脂組成物である。



(式中、Zはビスフェノール類、単環二価フェノール類、ジヒドロキシビフェニル類、ジヒドロキシナフタレン類、ピナフトール類から選ばれる二価フェノール類の残基、Qは炭素数2～4のオキシアルキレン基、Xは炭素数1～18のアルキレンジハライドのアルキレン残基、mは1～30の整数、nは1～25の整数を表す。)

【0006】本発明のポリエーテルエステルアミド

(A)を構成する両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1)は、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。

(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル等酸が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタムである。

【0007】両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(a1)は、炭素数4～20のジカルボン酸を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素数4～20のジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸;テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸;1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸;3-スルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩;およびこれら

の二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0008】上記(a1)の数平均分子量は、通常500～5,000、好ましくは500～3,000である。数平均分子量が500未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0009】芳香環含有ポリエーテル(a2)は前記一般式(1)で示される化合物であり、該式(1)において、Zは二価フェノール類(b1)の残基、Qは炭素数2～4のアルキレンオキシド(b2)由来のオキシアルキレン基、Xは多官能ハロゲン化合物(c2)の残基である。

【0010】二価フェノール類(b1)としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、オルシン、ウルシオールなどの単環フェノール類;ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンなどのビスフェノール類;ジヒドロキシビフェニル類;ジヒドロキシナフタレン類、ピナフトール類などのナフタレン核を有するもの等が挙げられる。これらのうち好ましいものはビスフェノール類であり、特に好ましいものはビスフェノールAである。

【0011】アルキレンオキシド(b2)としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキシドである。

【0012】本発明における芳香環含有ポリエーテル(a2)を構成する芳香環含有ポリエーテルジオール(c1)は、上記(b1)に(b2)を公知の方法、例えばアルカリ触媒存在下、100～200℃の温度で付加反応させることにより製造することができる。(b2)の付加モル数は通常1～30モル、好ましくは各2～20モルである。

【0013】多官能ハロゲン化合物(c2)としては、多ハロゲン化脂肪族炭化水素類、多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類、多ハロゲン化エーテル類、多ハロゲン化ケトン類などが挙げられる。

【0014】多ハロゲン化脂肪族炭化水素類としては、塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、モノクロモモノクロロメタンなどのメチレンジハライド;1,

10

20

30

40

50

1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタンなどのアルキレンジハライド; その他クロロホルム、四塩化炭素などが挙げられる。

【0015】多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類としては、塩化ベンザル、臭化ベンザル、ビス(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられる。多ハロゲン化エーテル類としては、ビス(クロロメチル)エーテル、2, 2'-ジクロロエチルエーテルなどの多ハロゲン化脂肪族エーテル類; 4, 4'-ビス(クロロメチル)ジフェニルエーテルなどの多ハロゲン化芳香族エーテル類; ビス(クロロメトキシ)ベンゼン、トリス(クロロメトキシ)ベンゼンなどの多ハロゲン化芳香脂肪族エーテル類が挙げられる。多ハロゲン化ケトン類としては、ビス(クロロメチル)ケトン、ビス(クロロメトキシ)ベンゼンなどが挙げられる。その他、ビス(クロロメチル)ホルマールなどの多ハロゲン化アルコール類、ジクロロ塩化アセチル酸クロライドなどの酸ハライド、ホスゲンなどが挙げられる。

【0016】これらは単独でも2種以上併用してもよい。これらのうち好ましいものは多ハロゲン化脂肪族炭化水素類、多ハロゲン化芳香族環含有炭化水素類および多ハロゲン化エーテル類であり、とくに好ましいものは多ハロゲン化脂肪族炭化水素類のうちのメチレンジハライド(塩化メチレン、臭化メチレン、ヨウ化メチレンおよびプロモクロロメタン)である。

【0017】(a 2)の製法はとくに限定されないが、通常、(c 1)と(c 2)をアルカリ金属化合物(c 3)の存在下で40℃~150℃の温度で反応させる方法で製造することができる。アルカリ金属化合物(c 3)としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリ; ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の低級アルコールの金属アルコラートなどが挙げられる。

【0018】該(a 2)の数平均分子量は、通常500~5,000、好ましくは500~3,000である。500未満では帯電防止性が不十分となり、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0019】本発明のポリエーテルエステルアミド(A)を構成する(a 2)の使用量は、前記(a 1)と(a 2)の合計重量に基づいて通常20~80重量%、好ましくは25~75重量%の範囲である。(a 2)の量が20%未満では(A)の帯電防止性が劣り、80重量%を超えると(A)の耐熱性が低下するために好ましくない。また、必要により(a 2)と共にポリアルキレンオキシド(ポリエチレンオキシド等)や芳香環含有ポリエーテルジオール(c 1)を併用してもよい。これらを併用する場合の使用量は特に制限はないが、耐熱性の観点から、(a 2)に対してそれぞれ通常30重量%以下である。

【0020】(A)の製法は特に限定されるものではないが、例えば下記製法①または製法②を例示することができる。

製法①: アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸を反応させて(a 1)を形成せしめ、これに(a 2)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②: アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸と

(a 2)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として(a 1)を生成させ、その後減圧下で(a 1)と(a 2)との重合反応を行う方法。

【0021】上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒; テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒; 酢酸ジルコニル、酢酸亜鉛などの有機酸金属塩系触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、

(a 1)と(a 2)の合計重量に対して通常0.1~5重量%である。

【0022】(A)の相対粘度(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)は、通常1.2~3.0、好ましくは1.3~2.5である。相対粘度が1.2未満では耐熱性が悪く、3.0を超えると成形性が低下する。

【0023】本発明の樹脂組成物において熱可塑性樹脂(B)としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位とする(共)重合体(ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/メタクリル酸エチル/ブタジエン/スチレン共重合体およびスチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体等); ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂; ポリエチレンテレフテレート(PET樹脂)、ポリブチレンテレフテレート(PBT樹脂)等のポリエステル系樹脂; ポリカーボネート樹脂; アクリル樹脂; 熱可塑性ポリウレタン樹脂; ポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル/アクリロニトリル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、PET樹脂およびPBT樹脂である。

【0024】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の重量比は、通常(5~40):(95~60)、好ましくは(10~35):(90~65)である。(A)の比率が5未満では帯電防止効果が不十分と

なり、40を超えると樹脂物性を阻害することがある。

【0025】本発明の樹脂組成物において、(A)と(B)の相溶性を更に向上させる目的で、相溶化剤(C)を含有させてもよい。該相溶化剤(C)としては、特開平3-258850号公報、特願平5-85616号等に記載のカルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ポリアルキレンオキシド基、スルホン酸基およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する変性ビニル系重合体

(C1)；特願平3-321308号等に記載の変性低分子量ポリオレフィン(C2)；および特開平2-199129号公報、特願平5-85616号等に記載のポリオレフィン部分と芳香族ビニル系重合体部分を有するブロック重合体(C3)等が挙げられる。これらは単独でも二種以上を併用してもよい。

【0026】これらのうち、(B)がスチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種を構成単位とする(共)重合体の場合の(C)としては、

(C1) (例えば、スチレン/アクリロニトリル/無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル共重合体など)が好ましい。(B)がポリオレフィン系樹脂の場合の(C)としては、(C2) (例えば、数平均分子量が1,000~25,000の無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンなど)および(C3) (例えば、数平均分子量が1,000~25,000のポリプロピレン/ポリスチレンブロック重合体など)が好ましい。

【0027】(C)を含有させる場合の(C)の量は、(A)と(B)の合計重量に対して通常0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%である。(C)の量が0.1重量%未満では十分な相溶性向上効果が発現せず、15重量%を超えると樹脂物性を阻害する。

【0028】また、帯電防止効果を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる金属塩(D)を含有させてもよい。該(D)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち特に好ましいものは、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0029】(D)の使用量は、(A)、(B)および(C)の合計重量に対して通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。(D)の量が0.01重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂成形物の外観を損ねる。

【0030】(D)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、ポリエーテルエステルアミド(A)中に予め分散させてお

くことが好ましい。(A)中へ(D)を分散させる場合、(A)の重合時に(D)を添加し分散させる方法が特に好ましい。

【0031】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤(E)を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪族アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0032】(E)の使用量は、(A)、(B)および(C)の合計重量に対して通常0.1~5重量%、好ましくは0.4~3重量%である。(E)の量が0.1重量%未満では効果が発現せず、5重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねたり、樹脂物性が阻害されたりするので好ましくない。

【0033】(E)を添加する方法についても特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、(A)中または(B)中に予め分散させておくことが好ましい。

【0034】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて上記成分を混練することによって得ることができる。混合機としては、例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーが挙げられる。

【0035】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(C)を一括ブレンダー混練する方法、②少量の(B)と、(A)および

(C)をブレンド混練した後、残りの(B)を混練する方法、③(A)と(C)とを予めブレンド混練した後

(B)を混練する方法等が挙げられる。上記②および③の方法はマスターバッチまたはマスターペレットと呼ばれる方法である。これらのうちでは、分散性が良く、永久帯電防止性と機械的強度により優れる樹脂が得られる②の方法が特に好ましい。

【0036】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、例えば、(A)40～90重量部、(B)50～100重量部および(C)0～30重量部をブレンド混練してマスターバッチとなし、このマスターバッチとさらに(B)とをブレンド混練し、本発明の組成物を得る方法が挙げられる。この方法は、大量の(B)中に少量の(A)を均一に分散させることが出来るので、本発明の樹脂組成物の製法として特に好ましい。

【0037】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、必要により該組成物の特性を阻害しない範囲で公知の他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形した後、下記の試験法により諸物性を測定した。

【0039】表面固有抵抗値：厚さ2mmの角試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)

により20℃、湿度65%RH雰囲気下で測定した。

アイゾット衝撃強度：ASTM D256-56Aに準拠。

引張強度：ASTM D638に準拠。

熱減量開始温度：窒素下TGA-DTAによって測定した(耐熱性の指標)。

【0040】[芳香環含有ポリエーテル(a2)の製造]

製造例1

ビスフェノールA341部にエチレンオキシド659部を水酸化カリウム触媒の存在下に反応させて、数平均分子量668、水酸基価168(mg KOH/g、以下同様)の芳香環含有ポリエーテルジオールを得た。この芳香環含有ポリエーテルジオール500部及びナトリウムメチラート25%メタノール溶液170部を密閉容器に仕込み、攪拌下120℃で減圧下にメタノールを溜去しアルコール化を行った。次いで塩化メチレン40部を約30分かけて投入し、100℃で約3時間反応させた。この反応物をトルエン500部にて希釈し、塩化ナ

トリウムを濾別し、減圧下で揮発分を除去することにより精製した。このようにして粘稠な液状のポリエーテル460部(a-1)を得た。このポリエーテルの水酸基価は84、数平均分子量は1335であった。

【0041】製造例2

ビスフェノールA564部にエチレンオキシド436部を水酸化カリウム触媒の存在下に反応させて、数平均分子量404、水酸基価278の芳香環含有ポリエーテルジオールを得た。この芳香環含有ポリエーテルジオール500部及びナトリウムメチラート25%メタノール溶液377部を密閉容器に仕込み、攪拌下120℃で減圧下メタノールを溜去しアルコール化を行った。次いで臭化メチレン167部を約60分かけて投入し、100℃で約2時間反応させた。この反応物をトルエン500部にて希釈し、臭化ナトリウムを濾別し、減圧下で揮発分を除去することにより精製した。このようにして粘稠な液状のポリエーテル約450部(a-2)を得た。このポリエーテルの水酸基価は82、数平均分子量は1370であった。

【0042】[ポリエーテルエステルアミド(A)の製造]

製造例3

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤;チバガイキー社製)0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110(mg KOH/g、以下同様)のポリアミドオリゴマー117部を得た。次いで製造例1で得た(a-1)153部、酢酸ジルコニル0.5部および塩化カリウム0.1部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.15(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃、以下同様)であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[A-1]と略記する。

【0043】製造例4

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次いで製造例2で得た(a-2)142部、数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール16部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによ

ってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを以下〔A-1〕と略記する。

【0044】〔比較のポリエーテルエステルアミドの製造〕

製造例5

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱攪拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマー117部を得た。次いで数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ペレタイズすることによって比較のポリエーテルエステルアミドを得た。このものの相対粘度は2.20であった。このポリエーテルエステルアミドを以下〔A-3〕と略記する。

【0045】〔相溶化剤(C)の製造〕

製造例6

ポリブタジエンラテックス40部の存在下でメタクリル *

* 酸メチル68重量%、スチレン24重量%、アクリロニトリル4重量%、アクリル酸4重量%からなる単量体混合物60部を乳化重合した。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、濾過、乾燥し、パウダー状のグラフト共重合反応生成物〔C-1〕を得た。

【0046】製造例7

熱減成して得られた数平均分子量5,000、密度0.92の低分子量ポリプロピレン950部と無水マレイン酸50部を窒素ガス雰囲気下180℃で溶融し、ついでこれにジクミルパーオキサイド15部を溶解したキシレン50%溶液30部を15分かけて滴下した。その後1時間反応を行った後、キシレンを溜去して酸変性低分子量ポリプロピレン〔C-2〕を得た。

【0047】〔マスターバッチの製造〕

製造例8

表1に示す割合の(A)～(C)各成分をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ベント付き2軸押出機にて、表1に示す温度、30rpm、滞留時間5分の条件で溶融混練しマスターバッチ(M-1)～(M-3)を得た。

【0048】

【表1】

マスターバッチ	() 内の数値は組成物中の各成分の割合(%)				混練温度 (℃)
	(A)	(B)	(C)		
	ポリエーテル アミド樹脂	熱可塑性樹脂	相溶化剤		
(M-1)	[A-1] (45)	[B-1] (40)	[C-1] (15)		240
(M-2)	[A-1] (45)	[B-2] (45)	[C-2] (10)		220
(M-3)	[A-2] (70)	[B-3] (30)	-		250

(注)

[B-1] : 日本合成ゴム(株)製「JSR-ABS 10」

[B-2] : 宇部興産(株)製「UBEポリプロ J609H」

[B-3] : 東レ(株)製「東レPBT 1401-X07」

【0049】実施例1～3

製造例8で得たマスターバッチ(M-1)～(M-3)と熱可塑性樹脂[B-1]～[B-3]とを、それぞれ表2に示す組合せで、製造例8と同様の条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物を得た。該マスターバッチ ※

※を経由した本発明の樹脂組成物中の(A)～(C)各成分の最終割合を表2に示した。

【0050】

【表2】

	マスター パッチ	数値はマスターパッチを経由した樹脂 組成物中の各成分の最終割合 (%)		
	数値は樹 脂100部 中の使用 量 (部)	(A) ポリエーテル エステルアミド 樹脂	(B) 熱可塑性 樹脂	(C) 相溶化剤
実施例 1	(M-1) (33.3)	[A-1] (15)	[B-1] (80)	[C-1] (5)
実施例 2	(M-2) (36.4)	[A-1] (16.4)	[B-2] (80)	[C-2] (3.6)
実施例 3	(M-3) (21.4)	[A-2] (15)	[B-3] (85)	-

【0051】 実施例 4～9、比較例 1～7 * の樹脂組成物を得た。
 表 3 に示す (A) ～ (C) 各成分をを製造例 8 と同様の 【0052】
 条件でブレンド混練し、本発明の樹脂組成物および比較 * 20 【表 3】

() 内数値は樹脂組成物中の各成分の割合 (%)			
	(A)	(B)	(C)
	ポリエステル アミド樹脂	熱可塑性樹脂	相溶化剤
実施例 4	[A-1] (100)	—	—
実施例 5	[A-2] (100)	—	—
実施例 6	[A-1] (15)	[B-1] (80)	[C-1] (5)
実施例 7	[A-1] (15)	[B-1] (85)	—
実施例 8	[A-1] (14)	[B-2] (85)	[C-2] (1)
実施例 9	[A-1] (15)	[B-3] (85)	—
比較例 1	[A-3] (100)	—	—
比較例 2	—	[B-1] (100)	—
比較例 3	—	[B-2] (100)	—
比較例 4	—	[B-3] (100)	—
比較例 5	[A-3] (15)	[B-1] (85)	—
比較例 6	[A-3] (15)	[B-2] (80)	[C-2] (5)
比較例 7	[A-3] (15)	[B-3] (85)	—

【0053】これらの樹脂組成物をそれぞれ射出成形機により、シリンダー温度を混練温度と同じ金型温度 60℃で試験片を成形し各物性を測定した。結果を表 4 に示す。なお、表面固有抵抗は、以下の条件で試験片を処理したものについて行った。

(a) 成形後、角試験片をそのまま 20℃、湿度 65% RH 雰囲気下に 24 時間放置。

* (b) 成形後、角試験片を洗剤 [ママレモン; ライオン (株) 製] 水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから 20℃、湿度 65% RH 雰囲気下に 24 時間放置。

【0054】

【表 4】

17		18			
表面固有抵抗(Ωcm)		7イット	衝 強度	引張強度	熱減量
(a)水洗未処理	(b)水洗処理	(kgcm/cm)	(kg/cm ²)	(kg/cm ²)	開始温度
					(°C)
実施例 1	9×10^{10}	9×10^{10}	37	500	350
実施例 2	1×10^{11}	2×10^{11}	10	300	330
実施例 3	2×10^{11}	3×10^{11}	12	570	350
実施例 4	1×10^9	1×10^9	NB	320	360
実施例 5	8×10^8	8×10^8	NB	330	350
実施例 6	2×10^{11}	2×10^{11}	36	480	350
実施例 7	1×10^{11}	1×10^{11}	34	430	350
実施例 8	3×10^{11}	4×10^{11}	10	300	330
実施例 9	4×10^{11}	4×10^{11}	12	570	350
比較例 1	3×10^9	3×10^9	NB	300	300
比較例 2	$10^{10} <$	$10^{10} <$	40	520	350
比較例 3	$10^{10} <$	$10^{10} <$	7	300	330
比較例 4	$10^{10} <$	$10^{10} <$	5	600	350
比較例 5	7×10^{11}	8×10^{11}	36	430	290
比較例 6	8×10^{11}	8×10^{11}	6	280	320
比較例 7	7×10^{11}	8×10^{11}	8	540	310

NB : 破断せず

【0055】表3に示す実施例4、5と比較例1の結果から明らかなように、本発明のポリエーテルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ耐熱性と帯電防止性に優れる。また、実施例8と比較例6の結果から明らかなように、本発明のポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂とを混練して得られる樹脂組成物は、相溶化剤の添加量を従来に比べ少量にすることが可能となり、このため従来技術に比べ相溶化剤を使用しても帯電防止性の低下がほとんどなく、かつ相溶性が良好なため機械的強度に優れた樹脂組成物が得られた。ま *

* た実施例1と実施例6の比較から本発明の組成物はマスターバッチを経由してなることが好ましい。

【0056】

【発明の効果】本発明のポリエーテルエステルアミドは、従来のポリエーテルエステルアミドに比べ、耐熱性および帯電防止性に優れる。またこのポリエーテルエステルアミドと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物は、耐熱性、永久帯電防止性および機械的特性に優れ、各種成形材料として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 47/00	L K K			
53/00	L L Y			
	L L Z			
67/02	L P G			
77/12	L Q R			
101/00	L T A			
101/02	L S Y			